

試薬の純度とその精製について

— 第 1 報 —

白 鳥 寛

この研究は、オルトジクロルベンゼンを試料として、分析手段にガスクロマトグラフィーを使い、品位、製法の面から試薬の純度について考察し、さらに、ジクロルベンゼン異性体の分析条件について検討した。その結果、各品位の純度に大きな差があり、一部のメーカーに J I S 規格が守られていない現状を認め、さらに、カラムの分離能が極性の強い固定相液体との相互作用に関係あることを明らかにした。

1 はじめに

普通に用いられている試薬の品位には、純度の高いものから、特級 (G・R)、1 級 (E・P)、化学用 (C・P) などがあり、小学校、中学校、高等学校では、1 級がよく使用されている。しかし、品位や、その純度について、一部の試薬を除き、一般にみすごされがちである。

オルトジクロルベンゼンは、化学的分析分野で紫外吸収スペクトル用溶媒として高純度のものが使用されているが、筆者は、かつて、この試薬について、一流メーカーのサンプルでも 20% 以上の不純物があることを指摘しておいた。⁵⁾ この研究では、メーカーの異なる各品位の試薬を 3 種類ずつえらび、Bentone 34 カラム¹⁾ によるガスクロマトグラフィーで分析した結果、この試薬が 2~5 種類の物質からなる混合物であり、その純度は、品位によるばかりでなく、メーカーによっても大きな差があることを認めた。

また、ジクロルベンゼン異性体のガスクロマトグラフィーによる分析において、固定相液体である Silicone DC 550, Bentone 34 のおよぼす効果が試料相互の極性に関係あることを知りえた。

さらに、この試薬を精製する手段として蒸留以外に発煙硫酸 (30%) と濃硫酸でスルホン化すると、不純物であるパラジクロルベンゼンを 99.7% の高純度で分離することができた。この結果は、物質分離の素材として、従来からおこなわれていた物理的方法 (蒸留、再結晶) のみでなく、化学反応を応用した手段として新しい高校化学教材の開発にもつながり、工業的にも精製法として、蒸留以外の一つの手段になりうると考えている。

この第 1 報は、試薬の純度について、品位と製法の面から、また、ガスクロマトグラフィーによる分析条件について得た成果についての報告にとどめる。

2 実験と結果

(1) 品位による純度

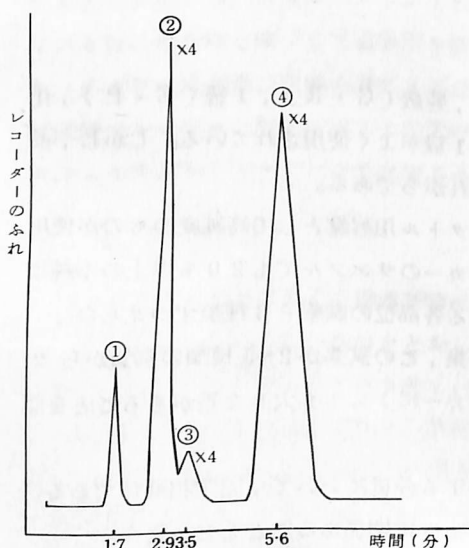
使用した試薬、オルトジクロロベンゼンは、国内の薬品メーカー、6社からとりよせ、特級(G・R)、1級(E・P)、化学用(C・P)の製品、おのの3種類ずつについて、島津製、GC-I B型のガスクロマトグラフィーで分析した。検出器は、熱伝導度型(TCD)である。

(表1) 試薬の分析結果

会社名	品 位	含 有 物 質 (wt%)				
		クロルベンゼン	0-ジクロロベンゼン	m-ジクロロベンゼン	p-ジクロロベンゼン	T C B異性体
G 社	化学用(C・P)		9 0.7		9.3	
T "	"	1.4	6 7.5	4.1	2 7.0	
W "	"	1.9	8 2.2	1.2	1 1.6	3.1
C "	1 級(E・P)	0.1	7 9.1	3.7	1 7.1	微
K "	"		9 6.9		3.1	
N "	"		9 8.5		1.5	微
W "	特 級(G・R)		9 9.8		0.2	
K "	"		9 9.8		0.2	
N "	"		9 9.9		0.1	

※ T C B異性体はトリクロロベンゼン異性体を意味する。

※ 分析はガスクロマトグラフィーによる



- ① クロルベンゼン ② パラジクロロベンゼン
③ メタジクロロベンゼン ④ オルトジクロロベンゼン
(図1)

Bentone カラムによるクロマトグラム

・カラム

ステンレススチールU型

($\phi 4mm \times 2.25m$)

20% (Bentone 34 + Silicone DC 550 / Celite 30~60)

・カラム温度 141℃

・注入口温度 227℃

・キャリアーガス N₂ 26.3 ml/min

・TCD感度 4 mV

・チャート速度 10 mm/min

分析条件は、キャリアーガスに窒素、カラム充填剤は担体に Celite 545 (30~60メッシュ)、固定相液体に Bentone 34 Silicone DC 550 を使用した。

混合比は、Bentone 34 : Silicone DC 550 : Celite 545 = 1 : 1 : 10 である。T社、化学用のクロマトグラムを(図1)に示す。

オルトジクロロベンゼン以外の混合物は、クロルベンゼンメタ、およびパラジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン異性体であった。分析結果を(表1)に示す。

不純物では、パラジクロロベンゼンがもっとも多く、同じ品位でも、メーカーによってかなりの差があった。化学用では、G社以外は不純物が多く、いずれも、クロルベンゼン、メタ、パラジクロロベンゼンを含む。とくに、W社ではトリクロロベンゼン異性体も含まれている。

1級、特級では、C社以外は許容される純度であった。

また、T社が自社の製品(化学用)を分析したデータ(図3参照)では、メタジクロロベンゼンはなく、クロルベンゼン、パラジクロロベンゼン、オルトジクロロベンゼンがおのの1.6%、25.8%、72.6%となり、筆者の分析結果とかなり異っている。これはT社がおこなったガスクロマトグラフィーの分析条件に原因がある。(後述)

(2) 製法について

オルトジクロロベンゼンの工業的製法は、無水塩化第二鉄

を触媒として、ベンゼンに塩素ガスを反応させ、反応温度 25~40°C でクロルベンゼン、さらに反応温度を上げてジクロルベンゼン異性体を精留、再結晶をくりかえして得ている⁷⁾。

試薬の分析結果では、トリクロルベンゼン異性体も含まれているので、この反応の実態を調べるため、光が入らないように(付加反応を防ぐため)黒いカバーをつけた試験管を用いて、塩素ガスでベンゼンの塩素化をおこなった。

反応物質のモル比は、ベンゼン：塩化第二鉄 = 1 : 1/2 (ベンゼン, 8 g), 塩素ガスは過マンガン酸カリウムに濃硫酸を滴下し、発生したガスを水、濃硫酸中を通した後 60~80 drops/min で試験管中に吹きこみ、30分間反応させた。なお、塩素量の調節は、濃硫酸の滴下量とアスピレーターでおこない、反応中の水の混入を防ぐため、排気管にシリカゲルトラップをつけた。実験結果を(図2)に示す。

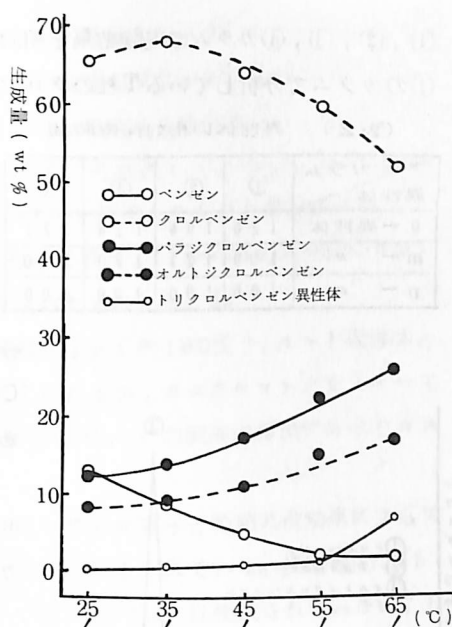
反応温度、35~45°C でクロルベンゼンのピークがあり、約60°C以上からトリクロルベンゼン異性体が急増している。また、ジクロルベンゼン異性体は、メタ異性体が生成されず、オルト異性体とパラ異性体の生成比は、約4:6であった。

(3) ガスクロマトグラフィーによる分析条件

筆者は、熱伝導型検出器を用いたガスクロマトグラフィーによるベンゼンの塩化物、とくに、ジクロルベンゼン異性体の分析に固定相液体として Silicone DC550 がベースになることを報告しておいた⁵⁾が、さらに、各固定相液体の効果を詳細に検討するため、下記のように Bentone 34 (ベントナイトの一種) をハロゲン化炭化水素の分離に有効な TCP, DOP (いずれもエステル類) にかえ、また、Silicone DC550 を Silicone KF96 (同分子量と推定) にかえた5種類のカラム充填剤を用いて実験した。カラムはステンレス製U型であり、窒素をキャリアーガスとした。

- ① 20%(Silicone DC550)/Celitd (30~60メッシュ)
- ② 20%(Bentone 34+Silicone DC550)/Celite (30~60メッシュ)
- ③ 20%(TCP+Silicone DC550)/Celite (30~60メッシュ)
- ④ 20%(DOP+Silicone DC550)/Celite (30~60メッシュ)
- ⑤ 20%(Bentone 34+Silicone KF96)/Celite (30~60メッシュ)

この結果、ジクロルベンゼン異性体の分離について、⑤はまったく不可能であり、完全に分離できたのは、②のみであった。①、③、④のカラムは、オルト異性体とメタ、パラ異性体に分けたが、メタ、パラ異性体は分離できなかった。また、Mortimer¹⁾等の報告によると、②のカラムがベンゼン塩化物と同種の芳香族化合物であるクロルトルエン異性体の分離にも有効であると報告しているが、筆者の実験では分離できなかった。



(図2) ベンゼンの塩素化における生成量と温度との関係

①, ②, ③, ④カラムの実験結果を相対保持時間で(表2)に示す。

①のカラムで分析しているT社のクロマトグラムを(図3)に示す。

(表2) 異性体の相対保持時間

カラム 異性体	①	②	③	④
0-異性体	1.20	1.96	1.28	1.21
m- "	1.00	1.21	1.00	1.00
p- "	1.00	1.00	1.00	1.00

3 考 察

(1) 品位による純度

試薬の品位は、J I S規格によって定められている。⁸⁾

特級は、外国のGuaranteed Reagent(G・R),または分析用試薬に相当するもので、ドイツのMerk,アメリカのA・C・Sなどの規格と同じ程度の純度を持ち、世界の最高水準である。

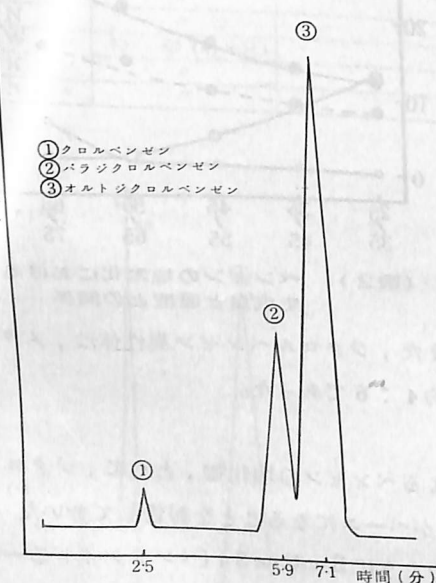
1級は、外国のExtra Pure(E・P)に相当するもので、純度は特級より低い。しかし、一般の分析には、だいたい支障のないもので、試薬の大部分はこの1級に相当する。

2級は、外国のPure(P)に相当するもので、小学校、中学校、高等学校の化学実験には、支障がないものと思われる。

しかし、精製法の進んだ現在、この品位のものは、ほとんど製造されていない。これにかわるものとして、少し純度はおちるが、化学用(Chemical Pure, C・P)の表示で市販されている。分析結果からみると、この化学用は、G社以外の試薬は化学実験に使用できない。しかし、応用面⁹⁾では、種々の溶剤として利用されているので、この程度の純度でもさしつかえないと思う。

学校の化学実験には、1級試薬が適当と思われる。しかし、C社の製品のように薬品メーカーによって純度にかかなりの差が認められるものもあり、T社のように不完全なデータを製品につけてくるメーカーもあるので、試薬の使用にさいしては、どこの製品か注意してかからなければならない。

また、分析用に用いられる特級試薬でも、純度100%のものはいないのであって、とくに、含有量をppm単位で示すような精密微量分析では、試薬の純度にじゅうぶん留意しなければならぬ。



(図3) Silicone DC 550カラムによるクロマトグラム

- ・カラム
ステンレス製(φ3mm×1.5m)
20% (Silicone DC 550 / Celite)
- ・カラム温度 140℃
- ・注入口温度 250℃
- ・キャリアーガス, He 28ml/min
- ・TCD感度, 4mV, フルスケール
- ・チャート速度, 10mm/min
- ・柳本製GCG-5DH

ければならない。

(2) 製法について

純度の低い試薬では、クロルベンゼンが約1.5%, ジクロルベンゼン異性体が3種類混入してきている。含まれているオルト異性体とパラ異性体の割合は、おのおの、15:6(T社), 28:6(C社), 41:6(W社)である。しかし、ベンゼンの塩素化による反応生成物の割合は、4:6であり、パラ異

性体のほうがよく生成される。また、クロルベンゼンの収率は、反応温度35~45°Cの生成物がもっとも良い。この結果から製法について考察すると、反応温度、40°C前後の反応生成物を精留して、まずクロルベンゼン(m・p-45.2°C, b・p132°C)をとり出し、さらに、温度を上げて反応させた後、パラジクロルベンゼン(m・p53.1°C, b・p174.4°C)を反応液から精留、再結晶してとり出し、その残液を蒸留してオルトジクロルベンゼン(m・p-17.2°C, b・p180.4°C)を製造したものと推定される。

T社の化学用は、蒸留範囲、173~183°C(95v/v%), K社の1級は、179~184°C(90v/v%)のものであることから、蒸留の条件により、この試薬の品位を定めたものと考えられる。

また、特級の純度から推察して、現在では、精留塔の理論段数が上り(約100段)、オルト異性体とパラ異性体の沸点差、6°C程度の物質は分離可能になったと考えられるが、ガスクロマトグラフィーでは、さらに理論段数が上り、Bentone カラムで、約380段になるので、この試薬の精製に分取りガスクロマトグラフィーを提唱したい。

さらに、ベンゼンの塩素化反応は、塩素原子の電子対とベンゼン核の π 電子との超共役効果によってオルト、パラの位置に配向性をもつので、メタ異性体は生成されにくいとされている。反応温度、75°C以下の筆者の実験でもメタジクロルベンゼン(m・p-24.8°C, b・p172°C)は生成されていない。しかし、反応温度を高めていくと配向性の逆転がおこる。すなわち、ベンゼンを気相、400°C以上で塩素化すると、メタジクロルベンゼン、および1,3,5-トリクロルベンゼンを多量に含んだ反応生成物を得たと報告されている²⁾。したがって、試薬中のメタジクロルベンゼンの存在は、オルトジクロルベンゼン、パラジクロルベンゼンの収率をあげるため、かなりの高温で反応させた結果と考える。

トリクロルベンゼン異性体は、大部分、1,2,4-トリクロルベンゼンと思われるが、反応温度、約70°Cでも5%以上生成されてくるので、化学用(C・P)の精製条件であれば試薬中への混入は避けられない。

(3) ガスクロマトグラフィーによる分析条件

芳香族化合物の固定相液体は、無極性なものと有極性なものと大別される。

無極性の固定相液体を使用した場合、物質は沸点の順序に分離されてくるのが特徴である。たとえば沸点順が、オルト異性体<メタ異性体<パラ異性体であるニトロトルエン異性体⁶⁾を無極性のApiezon Lで分離するとそれぞれの相対保持時間が1.00, 1.27, 1.35となる。

しかし、この実験のように固定相液体がいずれも有極性のものであれば、キシレン異性体のメタ、パラ体分離について研究したDesty等⁴⁾によると、ベンゼン核に置換する原子や原子団の位置により、芳香族化合物の双極子能率や核内の π 電子密度が異ってくるので、固定相液体との間に電気的な相互作用を生じ、必ずしも沸点の順序になりえないと報告している。

各固定相液体の効果について考察すると、Silicone DC550の効果は、オルト異性体とメタ、パラ異性体の分離までである。したがって、T社の分析条件では、キャリアーガスに分離能のよいヘリウムを使っても、メタジクロルベンゼンの存在を指摘できない。

メタ、パラ異性体の分離には、TCP(tricresyl phosphate), DOP(dioctyl phthalate)でもやや分離能が増加しているが、もっとも効果的なのは使用した固定相液体中で極性が最大のBentone 34

である。

この結果は、オルト、メタ、パラジクロルベンゼンの双極子能率が、おのおの2.27 D, 1.48 D²⁾ 0.0 Dであり、メタ異性体のほうが沸点が低いにもかかわらず、相対保持時間がパラ異性体より大きいことから、Bentone 34の極性が分離能に大きな影響を与えていることを示している。

クロトルエン異性体の分離については、各異性体の双極子能率の差が小さい(約0.3~0.5 D²⁾)のでさらに極性の強い固定相液体が有効と思われる。今後、Karger³⁾が報告しているグラファイト構造をもった極性の強い液晶(Liquid crystal)を用いて追求したい。

4 お わ り に

この研究は、試薬の純度にメスを入れたものであるが、J I S規格があるにもかかわらず、メーカーによって分留法の精度が異なるので、化学実験にさいして、品位やメーカーの撰定にじゅうぶん注意しなければならない。本報で紹介したメーカーでは、T社、C社以外は信頼がおけるものと思う。

また、ガスクロマトグラフィーによる分析については、固定相液体の効果、とくに、芳香族化合物と極性固定相液体との関係について報告したが、今後、液晶の検討と同時に、テーリングの問題についても追求していきたい。

現在、ガスクロマトグラフィーは、工業高校で教材として活用されているが、有機化学実験の過程を単純化したり、反応生成物を精製することなく、そのまま同定できる利点をいかして、複雑な化学反応の指導や物質の精製に利用していただきたい。

文 献

- 1) J. V. Mortimer, P. L. Gent, Anal. Chem., 86, 755 (1964)
- 2) 井本 稔: 有機電子論 I, 共立出版, (1971) P 36~37
- 3) 井本 稔: 有機電子論 II, 共立出版, (1971) P 39~49
- 4) 舟阪 渡: 最新ガスクロマトグラフィー, II, 広川書店, (1966) P 588~593
- 5) 池川信夫
- 6) 白鳥 寛: 新潟県工業教育紀要, 第5号, (1969) P 76~81
- 7) 白鳥 寛: 高教研理科研究集録, 第10号 (1971) P 78~84
- 8) 小方芳郎ほか: 大有機化学, 9巻, 朝倉書店 (1970) P 248~250
- 9) 飯島俊一郎: 新化学実験講座 I巻 岩波書店 (1962) P 78~79
- 10) B. L. Karger, Anal. Chem., 39, 24A (1967)